BEITRÄGE

zur

KRITIK DER BESTIMMUNGS-METHODEN DES GLYCERINS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KÖNIGL. FRIEDRICH-ALEXANDER-UNIVERSITÄT

ERLANGEN,

VORGELEGT

VON

GEORG SCHUMACHER

AUS

WOLFENBÜTTEL.

HAMBURG 1893.

DRUCKEREI DES HAMBURGER FREMDENBLATTES (GUSTAV DIEDRICH & CO.)

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535711_0231

SEINEM ONKEL

HERRN WILHELM KNUST

DANKBARST ZUGEEIGNET

VOM

VERFASSER.

BEITRÄGE

zur

Kritik der Bestimmungs-Methoden des Glycerins.

Einleitung.

Bisher wurde die Glycerinbestimmung in gegohrenen Getränken gewöhnlich nach der sogenannten Reichsmethode ausgeführt, nach welcher der Wein oder das Bier mit Sand und Kalk eingedampft und der erhaltene Rückstand mit Alkohol-Äther extrahiert wird, um schliesslich das Glycerin, wie es aus dem Lösungsmittel zurückbleibt, in geeigneten Gläsern zu trocknen und zu wägen.

Wegen verschiedener Fehlerquellen, die bei diesem Verfahren unvermeidlich sind, verdienen einige in den letzten Jahren vorgeschlagene, auf anderen Erwägungen beruhende Glycerinbestimmungen grosse Beachtung.

So hat Diez[1]) den Vorschlag gemacht, das Glycerin durch Benzoylchlorid in einen wägbaren Ester überzuführen, während die Methoden von Fox-Wanklyn bezw. Benedikt-Zsigmondy,[2]) Legler[3]) und Planchon[4]) bezwecken, das Glycerin zu Oxalsäure bezw. Kohlensäure zu oxydieren und als solche zu bestimmen.

---

[1]) Zeitschrift für physiol. Chemie, 1887, 11.

[2]) Zeitschrift für analyt. Chemie, 27, 517.

[3]) Repert. der analyt. Chemie, 1886, 630.

[4]) Comptes rendus 107, 246.

Diese Bestimmungen setzen aber alle reine Glycerinlösungen voraus; es ist deshalb von grossem Wert, wenn es gelingt, das Glycerin frei von Wein bezw. Bierbestandteilen zu erhalten. v. Toerring[1]) war der erste, welcher das Glycerin durch Destillation im luftverdünnten Raum von den übrigen Beimengungen trennte, und dadurch den Weg angab, um ebenangeführte Methoden mit Erfolg verwenden zu können. Ein weiterer Vorschlag, das Glycerin zu isolieren, rührt von Schaumann[2]) her, welcher dasselbe durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf aus den gegohrenen Getränken zur Abscheidung bringt.

Über diese letzteren Verfahren liegen bisher nur wenige, zum teil gar keine Erfahrungen vor; es veranlasste mich daher mein hochverehrter Lehrer, Herr Hofrat Professor Dr. Hilger, diese Methoden im Allgemeinen und speciell auf ihre Brauchbarkeit zur Bestimmung des Glycerins im Bier einer experimentellen Kritik zu unterwerfen.

Benzoylchlorid-Verfahren von Diez.[3])

Dieses Verfahren gründet sich auf eine von Baumann[4]) gemachte Beobachtung, dass das Glycerin, in alkolischer Lösung mit Benzoylchlorid geschüttelt, ein festes, vornehmlich aus Glycerindibenzoat bestehendes Estergemenge liefert.

Diez behandelt 0,1 gr Glycerin in 10 bezügl. 20 cc Wasser in einem Kolben mit 5 cc Benzoylchlorid und 35 cc einer zehnprozentigen Natronlauge unter öfterem Abkühlen und 10—15 minutenlangem Schütteln, nach welcher Zeit sich das Estergemenge abscheidet, das aus einem Gemisch

---

[1]) Landwirtschaftliche Versuchsstation, 1889, 1.
[2]) Zeitschrift für Naturwissenschaft, Bd. 64.
[3]) Zeitschrift für physiol. Chemie, 1887, 11.
[4]) Ber. d. deutsch-chem. Gesellschaft, 19, 3221.

von Tri- und Dibenzoat bestehen soll. Diez hat festgestellt, dass selbst bis zu einem Gehalt von 10 % Glycerin Tri- und Dibenzoat gebildet wird, und dass bei Anwendung eines grossen Überschusses von Benzoylchlorid das erhaltene Estergemenge aus fast reinem Tribenzoat besteht. Spuren von Glycerin bleiben allerdings noch immer in der Flüssigkeit, immerhin glaubte Diez eine darauf bezügliche Methode in Vorschlag bringen zu können.

Diez zerreibt das nach ebenangeführter Vorschrift erhaltene Estergemenge in der alkalischen Flüssigkeit, sammelt es auf einen bei 100° getrockneten Filter und trocknet das Estergemenge im Filter 2 bis 3 Stunden lang. Durch eine Reihe von Versuchen hat dann Diez eine empirische Zahl gefunden und festgestellt, dass im Durchschnitt 0,1 gr Glycerin — 0,385 gr Estergemenge bildet.

Wenn die alkalische Flüssigkeit ein zweites Mal mit Benzoylchlorid und Natronlauge behandelt wurde, erhielt er etwas höhere Zahlen und zwar durchschnittlich für

0,1 gr Glycerin — 0,395 gr Estergemenge.

Er schliesst aus der Elementar-Analyse der wiederholt umkrystallisirten Verbindung, und aus dem Vergleich der erhaltenen Ausbeute mit den theoretischen Zahlen — es bilden nämlich

0,1 gr Glycerin theor. 0,439 Tribenzoat
oder 0,326 Dibenzoat —

dass das Estergemenge vorzugsweise aus Tribenzoat bestehen soll.

In Lösungen mit mehr als 2 % Glycerin verläuft die Esterbildung nicht mehr quantitativ, indem weniger Benzoat, als zu erwarten wäre, gebildet wird. Verschiedentlich ist dieses Verfahren bisher geprüft worden.

Benedikt und Cantor[1]) erhielten nach dieser Methode ganz unbefriedigende Resultate. Sie nehmen an, dass stets wechselnde Mengen von Di- und Tribenzoat

[1]) Zeitschrift für ang. Chemie, 1888, 460.

gebildet werden, und noch beträchtliche Mengen von Glycerin in Lösung bleiben. Ihr Versuch, das Glycerin aus der Verseifungszahl des Estergemenges zu berechnen, hatte ebensowenig Erfolg.

Friedeberg[1]) erhielt für 0,1 gr Glycerin 0,378 — 0,346 — 0,381 gr Estergemenge. Schaumann[2]) 0,395 gr Estergemenge. Suhr[3]) fand bei analogen Versuchen für je 10 cc einer wässrigen Lösung, welche 0,17012 gr Glycerin von ca. 90 % und sp. Gew. 1,265 b 15,5° enthielt.

0,524 — 0,520
0,560 — 0,552 gr Estergemenge.
0,532 — 0,592

Diese wenig übereinstimmenden Zahlen glaubte Suhr einerseits einer Unbeständigkeit des Esters beim Trocknen bei 100°, andererseits einem mangelhaften Auswaschen des Estergemenges von überschüssigem Benzoylchlorid zuschreiben zu müssen, da dieses oftmals sehr hartnäckig vom Ester zurückgehalten wurde.

Diez schreibt vor, den Ester, falls er nicht pulveriger Beschaffenheit sein sollte, sondern harte zusammengeballte Massen bildet, vor dem Filtrieren in der alkalischen Flüssigkeit zu zerreiben.

Suhr erhielt aber fast immer harzartige, wegen des eingeschlossenen Benzoylchlorids sogar oftmals schmierige Partikelchen bildende Massen, die sich nach dem Zerreiben in der Reibschale nur schwer von der Wandung trennen und sich daher nicht ohne Verlust aufs Filter bringen liessen. Er behandelte daher das Estergemenge auf dem gewogenen Filter mit Wasser von ca. 80° und wenig verdünnter Kalilauge, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war und das ablaufende Waschwasser alkalisch reagirte. Hierbei schmolz der Ester, und jetzt konnte das

[1]) Dissert, aus dem hyg. Institut, Berlin 1890.
[2]) Zeitschrift für Naturwissenschaft, Halle, Bd. 64.
[3]) Archiv für Hygenie, Bd. 14.

Benzoylchlorid leichter von Alkali und heissem Wasser angegriffen werden.

Veranlasst durch die erhaltenen ungünstigen Resultate, prüfte Suhr einen umkrystallisierten Ester in Bezug auf seine Beständigkeit beim Trocknen im gewogenen Filter bei 95° und 100°, und stellte fest, dass beim Trocknen eine von Stunde zu Stunde zunehmende Zersetzung des Esters eintritt, sodass es unmöglich ist, eine bestimmte Temperatur und Zeitdauer für das Trocknen festzustellen.

Bei einer Verseifung des Esters mit alkoholischer Kalilauge erhielt jedoch Suhr wesentlich bessere Resultate.

Auf Grund obenangeführter Resultate sah ich von einer gewichtsanalytischen Bestimmung des Estergemenges ab, und legte nur Wert auf die Bestimmung des Glycerins durch Verseifung.

Im Gegensatz zu Suhr, der bei seinen Versuchen von der Voraussetzung ausging, dass das erhaltene Estergemenge reines Tribenzoat sei, und als solches seinen Berechnungen zu Grunde legte, ist es mir nicht gelungen, brauchbare Resultate zu erhalten.

Zu meinen Versuchen benutzte ich eine Glycerinlösung, welche in 10 cc 0,19428 gr eines möglichst wasserfreien Glycerins enthielt. Da ich zu allen meinen Versuchen je 10 cc dieser Glycerinlösung verwandte, so war es gleichgiltig, wie gross der Gehalt an reinem Glycerin war; die bei der Verseifung verbrauchte Menge KOH musste stets dieselbe sein. Nach der Vorschrift von Diez wurden je 10 cc dieser Glycerinlösung mit 5—6 cc Benzoylchlorid und 35 cc einer zehnprozentigen Natronlauge unter guter Eiskühlung bis zur Abscheidung des Estergemenges geschüttelt.

Ich machte dabei die Bemerkung, dass bei Anwendung eines nicht völlig reinen Benzoylchlorids eine Abscheidung des Esters überhaupt nicht oder erst nach stundenlangem Schütteln erfolgt. Selbst reines Benzoylchlorid wurde auch in gut verschlossenen Flaschen nach kurzer Zeit teilweise zersetzt und zur Abscheidung des Esters immer unbrauchbarer.

Es gelang mir niemals, den Ester pulverförmig zu erhalten; derselbe schied sich stets in zusammengeballten harzartigen Massen ab, welche auf der alkalischen Flüssigkeit schwammen und teilweis noch recht beträchtliche Mengen Benzoylchlorids in sich einschlossen. Da beim Zerreiben der Masse diese nicht ohne Verlust aufs Filter zu bringen war, so saugte ich das Estergemenge in einer Alineschen Röhre auf Asbest oder Glaswolle ab.

Bei kräftigem Saugen ging jetzt der grösste Teil des sehr fest gehaltenen Benzoylchlorids fort. Der Rest war aber durch waschen mit mässig warmem Wasser und äusserst verdünnter Kalilauge nur schwer zu entfernen, so dass noch nach fast zweitägigem Auswaschen das Waschwasser mit Silbernitrat opalisierte. Beim Auswaschen mit heissem Wasser und verdünnter Kalilauge hörte letzteres zwar auf, aber die erhaltenen Resultate stimmten wenig überein. Ich versuchte nun die in der alkoholischen Lösung befindliche Chlormenge zu titrieren und in Abzug zu bringen. Die Verseifung wurde mit überschüssiger $^1/_2$ N alkoholischer Kalilauge vorgenommen, und der Überschuss mit $^1/_2$ N Schwefelsäure zurücktitriert. Von der Lösung wurde dann ein alignater Teil zur Bestimmung des Chlors mit $^1/_{10}$ N Silbernitrat- und Rhodan-Ammonium verwandt. Die Chlormenge wurde, auf Benzoylchlorid berechnet, in Abzug gebracht.

Das Estergemenge wurde ebenfalls auf Asbest in einer Alineschen Röhre gesammelt, abgesaugt und kurze Zeit teils mit sehr verdünnter Kalilauge und Wasser, teils nur mit Wasser gewaschen.

Der Verbrauch an KOH war, wenn die Substanz mit etwa $^1/_{100}$ N Kalilauge und nachher mit Wasser ausgewaschen wurde:

0,1304
0,1321
0,1430 gr KOH
0,1120

Beim Auswaschen mit etwas stärkerer Kalilauge und Wasser verbrauchte ich:

0,0513
0,0932
0,1044 gr KOH
0,0313

Höher waren die Resultate, wenn das Estergemenge nur mit Wasser ausgewaschen wurde. Ich erhielt

0,2028
0,1652
0,2208 gr KOH
0,2172

Es war anzunehmen, dass die erhaltenen ungünstigen Resultate einerseits herrührten von einer verschiedenen Zusammensetzung, anderseits von einer teilweisen Zersetzung des Esters.

Ich stellte mir nun verschiedentlich grössere Estergemenge auf dieselbe Weise dar, und untersuchte diese näher nach vorangegangener Umkrystallisation.

Ein Estergemenge, welches nur mit Wasser ausgewaschen war, und eine viel zu hohe Verseifungszahl zeigte, hatte stets beträchtliche Mengen freier Benzoesäure bei sich. Das Benzoylchlorid wurde durch Wasser zersetzt und kaltes Wasser vermochte nicht, die freie Benzoesäure zu beseitigen. Die freie Benzoesäure gab sich auch durch den hohen Schmelzpunkt — 108 ° — zu erkennen. Um die Widerstandsfähigkeit dieses Estergemenges gegen wässrige Alkalien kennen zu lernen, wurden 0,223 gr davon mit $^1/_{10}$ Normalkalilauge 24 Stunden lang behandelt und darauf mit $^1/_{10}$ Normalsalzsäure zurücktitriert. Auf Benzoyl umgerechnet waren darin 89,47 % enthalten.

0,1622 gr des Estergemenges mit $^1/_2$ N. Kalilauge gekocht, ergaben 90,84 % Benzoyl. 0,2652 mit alkoholischer $^1/_2$ N. KOH verseift, ergaben 91,16 % Benzoyl.

Im reinen Triester sind 77,97 %
„ „ Diester „ 70,00 %
„ „ Monoester „ 54,57 %
Benzoyl enthalten.

Die obenangeführten Resultate zeigen deutlich die Gegenwart von Benzoesäure und eine fast völlig gleiche Zersetzung des Esters durch wässrige Alkalien in der Kälte, wie in der Wärme und wie durch alkoholische Kalilauge. Der letzte Teil dieses Esters wurde nun mit fast siedendem Wasser behandelt. Die freie Benzoesäure ging sogleich in Lösung; ebenfalls fand eine immer mehr zunehmende Zersetzung des Esters statt; in der Lösung war deutlich Glycerin nachweisbar. Der in Zersetzung begriffene Rückstand wurde nun rasch abfiltriert und nochmals aus Ligroin umkrystallisiert. Es schieden sich weisse kleine Nädelchen ab, welche den Schmelzpunkt — 70 ° — hatten, den reiner Diester nach Baumann ebenfalls haben soll. Eine vorgenommene Verseifung ergab 70,04 % Benzoyl, und stimmt also fast überein mit der theoretischen Zahl des Diesters.

Aus diesen Versuchen musste ich annehmen, dass das Estergemenge in diesem Falle nur aus Diester und Benzoesäure bestand.

Ein anderer auf gleiche Art hergestellter und umkrystallisierter Ester wurde mit viel Wasser von 40 ° längere Zeit behandelt, um die freie Benzoesäure wegzuschaffen. Der Rückstand wurde nochmals aus Ligroin umkrystallisiert. Der Ester reagirte nun nicht mehr sauer, sein Schmelzpunkt war 68.

Ein Teil davon wurde mit $^1/_{10}$ N. Kalilauge 24 Stunden behandelt. Es war nur eine teilweise Zersetzung eingetreten und verhielt sich jetzt der Rückstand auch gegen stärkere wässrige Alkalien völlig indifferent.

Eine mit alkoholischer Kalilauge vorgenommene Verseifung ergab auf Benzoyl umgerechnet 81,16 %, also immer noch mehr als reiner Triester, trotzdem der Ester frei war von Benzoesäure.

Eine Probe davon wurde mit Salpetersäure zersetzt und mit Silbernitrat eine Reaktion auf Chlor vorgenommen. Es fand ein deutlicher Niederschlag von Chlorsilber statt. Da wohl nicht anzunehmen war, dass nach der wiederholten Umkrystallisation mit Ligroin noch Kochsalz im Ester vorhanden war, so musste daraus geschlossen werden, dass beim Schütteln von Glycerin mit Benzoylchlorid chlorhaltige Verbindungen entstehen können, welche eine titrimetrische Bestimmung beeinflussen müssen.

Bei diesem Ester war ferner anzunehmen, dass sich Triester gebildet hatte, der durch wässerige Alkalien nicht zersetzbar war. In Berücksichtigung, dass immer noch Spuren von Glycerin sich der Einwirkung des Benzoylchlorids entziehen, dass das entstehende Estergemenge aus wechselnden Mengen von Di- und Tribenzoat besteht, dass ferner dieses Gemenge kaum rein zu erhalten ist, habe ich bei meinen Glycerinbestimmungen im Bier von Benutzung des Benzoylchlorid-Verfahrens abgesehen, zumal das Planchow'sche Verfahren weniger umständlich und bei weitem bessere Resultate liefert.

Es mag ja immerhin möglich sein, dass ein und derselbe Chemiker mit gleichen Reagentien und peinlichst gleichen Arbeiten eine empirische Zahl findet, welche er zur Bestimmung des Glycerins in gewissen Fällen benutzen kann, aber eine exakte Bestimmung des Glycerins halte ich nach dieser Methode nicht für möglich.

Methode von Planchon.[1])

Diese Methode besteht darin, dass man das Glycerin in schwefelsaurer Lösung durch Kaliumpermanganat zu Kohlensäure oxydiert, und aus der Menge der aufgefangenen Kohlensäure das Glycerin berechnet.

---

[1]) Comptes rendus 107, p. 246.

Unter geeigneten Bedingungen verläuft die Oxydation völlig quantitativ nach der Formel:

$$C_3 N_5 (OH)_3 + 7 O = 3 C O_2 + 4 H_2 O.$$

Nach der Angabe von Planchon soll man zu diesem Zwecke 100 cc der 0,5 % Glycerin enthaltenden Lösung mit der acht- bis zehnfachen Menge gepulvertem Kaliumpermanganat und 100 cc (einer ca. 15 %) verdünnten Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur mischen und langsam erwärmen. Bei etwa 40 % tritt dann eine bei allmählig gesteigerter Temperatur zunehmende, regelmässig zu Ende gehende Kohlensäure-Entwicklung ein.

Planchon macht jedoch keine näheren Angaben über den von ihm benutzten Apparat; er giebt nur an, die Kohlensäure in eine Reihe von Absorptionsgefässen zu leiten, von denen die ersten bestimmt sind, die Kohlensäure von der mitgerissenen Feuchtigkeit zu befreien, während die übrigen gewogenen Natronkalkröhrchen dazu dienen, die Kohlensäure aufzunehmen.

Grünwald [1]) hat zuerst dieses Verfahren geprüft. Veranlasst durch die ungenügenden Angaben Planchon's über seinen von ihm benutzten Apparat, stellte Grünwald einen neuen zusammen. Er fand, dass durch den reichlich auftretenden Wasserdampf mit konzentrierter Schwefelsäure oder mit konzentrierter Schwefelsäure getränkten Bimssteinstücken angefüllten Absorptionsröhren sich als unbrauchbar erwiesen. Zur Absorption der Kohlensäure hält er auch die Natronkalkröhrchen nicht geeignet, da er bei den ersten Versuchen zu niedrige Resultate erhielt und annahm, dass sich die einzelnen Natronkalkpartikelchen bald mit einer Schicht von kohlensaurem Salz umgeben und alsdann der Kohlensäure gegenüber intakt bleiben. Mit besserem Erfolg hat er dagegen den Liebig'schen Kaliapparat benutzt; er füllte denselben mit einer etwa 30 % Kalilauge und verband ihn noch, wie bei einer

[1]) Dissert, Berlin. 1889.

Element-Aranalyse, mit einer kleinen, mit Ätzkalistückchen gefüllten U-Röhrchen, um event. entweichende Kohlensäure aufzunehmen. Um den aus dem Entwicklungsgefäss entweichenden Wasserdampf zur Absorption zu bringen, schaltete Grünwald einen grösseren mit Chlorcalciumstückchen gefüllten Turm und eine Chlorcalciumröhre zwischen Entwicklungsgefäss und Kaliapparat ein. Nach Grünwald soll bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb fünf Minuten noch keine Einwirkung des Kaliumpermanganats auf Glycerin bemerkbar sein, erst bei ca. 40° beginnt die Kohlensäure-Entwicklung, welche schliesslich durch längeres Sieden zu Ende gebracht werden muss.

Suhr [1]) und Schumann, [2]) welche fast gleichzeitig die Planchon'sche Methode mit einem nach Grünwalds Angaben zusammengestellten Apparat prüften, fanden, dass auch dieser noch ungenügend war, denn der durch das notwendige längere Kochen der Entwicklungsflüssigkeit reichlich auftretende Wasserdampf machte den Chlorcalciumturm schon nach einem Versuche völlig unbrauchbar, abgesehen davon, dass bei dieser ungenügenden Absorption leicht Wasserdampf auch in den Kaliapparat gelangen konnte. Beide schlagen eine fast gleiche Anordnung des Apparates vor, die bei weitem zweckmässiger erscheint.

Sie leiten zum Schluss einen kohlensäurefreien Luftstrom durch den Apparat, um die Kohlensäuse völlig aus dem Entwicklungsgefäss und den Wasser-Absorptionsröhren zu vertreiben, und machen zugleich dadurch ein längeres Kochen der Flüssigkeit unnötig.

Zur Absorption des Wasserdampfes wendet Schaumann ein längeres gebogenes, als Rückflusskühler wirkendes Rohr an; dieses führt zunächst in eine leer gekühlte U-Röhre, welche dazu dient, um event. übergegangenen Wasserdampf zu condensieren, und lässt dann die Kohlen-

[1]) Archiv für Hygien., Bd. 14.
[2]) Zeitschrift für Naturwissenschaft, Bd. 14.

säure zum völligen Trocknen durch eine mit concentrierter Schwefelsäure gefüllte Waschflasche gehen.

Suhr verbindet das aus dem Entwicklungskolben tretende Rohr direkt mit einem kleinen Liebig'schen Kühler und lässt dann die Kohlensäure durch 2 U-förmige Chlorcalciumröhren streichen, bevor sie in den Kaliapparat gelangt. Durch beide Anordnungen erreicht man, dass der grösste Teil des auftretenden Wasserdampfes condensiert wird. Es genügen jetzt die gebräuchlichen Trockenapparate, um die Kohlensäure völlig von Feuchtigkeit zu befreien.

Schaumann erhielt zuerst etwas zu niedrige Resultate, welche einer zu geringen Menge von Kaliumpermanganat zuzuschreiben waren.

Die Oxydation verlangt nämlich nach folgender Gleichung

$$3\ C_3H_5\ (OH)_3 + 14\ KMnO_4 + 7\ H_2SO_4 = 9\ CO_2 + 19\ H_2O + 7\ H_2SO_4 + 14\ MnO_2$$

einen achtfachen Überschuss an Kaliumpermanganat. Er wandte daher stets mindestens 5 gr auf 0,3 gr Glycerin an und erhielt so sehr gute Resultate.

Den zu meinen Versuchen benutzten Apparat stellte ich nach obigen Angaben zusammen. Die Entwicklung der Kohlensäure wurde in einem kleinen Kolben vorgenommen, der durch einen doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen war. In der einen Öffnung des Stopfens befand sich ein kleiner Scheidetrichter, der beim nachherigen Luftdurchleiten mit einem Absorptionsgefäss für die Kohlensäure luftdicht verschlossen werden konnte; in der andren Öffnung befand sich eine schräg nach oben gebogene Röhre, welche gleich in einen Liebig'schen Kühler führte. Hieran schlossen sich zwei mit Chlorcalcium gefüllte U-Röhren; an diese dann der Kaliapparat und ein mit Ätzkalistückchen gefülltes Röhrchen, wie ich sie zur Elementaranalyse benutzt hatte. Um das Eintreten von Kohlensäure auf der Rückseite zu verhindern, war zwischen Aspirator und dem mit Ätzkali gefüllten Röhrchen eine mit konzentrierter Kalilauge gefüllte Waschflasche eingeschaltet.

Bei diesen Versuchen benutzte ich wieder die früher erwähnte Glycerinlösung, welche in je 10 cc 0,19428 gr eines fast wasserfreien Glycerins enthielt, und verwandte 20 cc dieser Lösung, welche ich noch mit ca. 80 cc Wasser verdünnte.

Nachdem etwa 5—7 gr Kaliumpermanganat zu den 100 cc im Kolben gefügt waren, wurde der Apparat geschlossen und dann durch den Scheidetrichter 100 cc einer 15—25 % Schwefelsäure zugegossen.

Mit einer kleinen Flamme wurde ganz allmählig der Kolbeninhalt erwärmt. Bei etwa 40° begann die Kohlensäure-Entwicklung. Ganz langsam wurde weiter erwärmt, so dass die Gasbläschen so langsam und regelmässig wie bei einer Elementaranalyse in die Kalilauge eintraten, und die Flüssigkeit nach frühestens einer Stunde ins Kochen kam.

Etwa 5 Minuten wurde die Flüssigkeit im Kochen erhalten und nun 20 Minuten lang ein mässiger kohlensäurefreier Luftstrom durchgeleitet.

137 Teile Kohlensäure entsprechen 92 Teilen Glycerin oder 1 gr = 0,697 gr.

Man hat also nur nötig, die gefundene Kohlensäuremenge mit 0,697 zu multiplicieren, um die entsprechende Glycerinmenge zu erhalten.

Ich erhielt auf diese Weise

0,0537 gr	Kohlensäure	0,3742 gr	Glycerin
0,0535 „	„ =	0,3728 „	„
0,0541 „	„	0,3770 „	„

Das Chromatverfahren von Legler[1]) beruht auf denselben Prinzipien; bei diesem benutzt man statt des Kaliumpermanganats Kalium-Dichromat.

Um jedoch diese Oxydationsmethoden mit Erfolg zur Bestimmung des Glycerins verwenden zu können, muss man das Glycerin in Lösungen haben, welche frei von

[1]) Repart. der anlyt. Chemie, 1886, 633.

allen den Bier- bezw. Weinbestandtheilen sind, die durch Kaliumpermanganat und Schwefelsäure zu Kohlensäure oxydirt werden können.

Man hat also unbedingt nötig, dieses Verfahren mit einem der beiden Destillationsmethoden zu combinieren.

Destillationsmethode nach v. Toerring.[1])

In seiner den Glyceringehalt der Brantweinschlange behandelnden preisgekrönten Arbeit gab von Toerring den Weg an, das Glycerin durch Destillation im luftverdünnten Raum von der mit Kohlenhydraten u. s. w. verunreinigten Flüssigkeit zu trennen, und dadurch machte er es möglich, eine von den beschriebenen Methoden mit Erfolg verwenden zu können. v. Toerring hält dann auch zur Glycerinbestimmung das Benzoylchloridverfahren von Diez für geeignet, welches ohne vorherige Destillation kaum zu verwenden ist, da auch Kohlenhydrate, wie Baumann[2]) nachgewiesen hat, mit Benzoylchlorid in Wasser und Alkalien unlösliche Ester bilden.

Sein Verfahren gründet sich auf die Flüchtigkeit des Glycerins. Diese wurde schon von Reynand[3]) dazu benutzt, um die Verunreinigungen in dem nach der Reichsmethode abgeschiedenen Glycerin zu bestimmen.

Es gründet sich ferner auf die Thatsache, dass man Glycerinlösungen bis zu 50 % Wasser ohne Verlust an Glycerin concentriren kann. (Shalweit,[4]) Hehner.[5])

Der Siedepunkt des Glycerins wird zu 290 von Mendelejeff,[6]) von Oppenheim und Salzemann[7]) zu 290,4 angegeben.

[1]) Landwirtschaftliche Versuchsstation, 1887, 1.
[2]) Berl. Berichte, 19, 2219.
[3]) Berl. Berichte, 1880, 1370.
[4]) Repart. d. analyt. Chemie, 1886, 189.
[5]) Zeitschr. f. analyt. Chemie, 27, 523.
[6]) Annalen der Chem. u. Pharm., 114. S., 165.
[7]) Berl. Ber., 1874, 1623.

Bolas[1]) hat konstatiert, dass das Glycerin bei 50 mm Quecksilberdruck bei 210 °, bei 12,5 mm Druck schon bei 179,5 unzersetzt überdestilliert. Gerlach[2]) gibt einige Siedepunkte für wässrige Glycerinlösungen an; nämlich mit 2 % Wasser 208 °; mit 5 % Wasser 164 ° und mit 10 % Wasser 180 °.

Aus diesen Angaben folgerte von Toerring, dass es gelingen muss, im luftverdünnten Raum das Glycerin völlig quantitativ zu verflüchtigen, und durch eine solche Destillation, verbunden mit einer vorherigen Extraktion, das Glycerin ganz rein aus gegohrenen Getränken zu erhalten.

Zur Ausführung einer Glycerinbestimmung in Bier oder Wein schreibt von Toerring vor: 50 cc Bier, bezw. 15 cc Wein werden auf dem Wasserbade bis auf etwa 10 cc eingeengt, nach dem Erkalten mit fünfzehn Gramm gebranntem Gips allmählig vermischt, die zu erhärten beginnende Masse gut verrührt, und das schliesslich erhaltene Pulver in einem Soxhlet'schen Extraktionsapparat sechs Stunden lang mit absolutem Alkohol extrahiert. Oder statt dessen empfiehlt er auch, die eingeengte Flüssigkeit in zwei 50 cm lange Filtrirpapierstreifen aufzusaugen, diese bei 40 ° zu trocknen und dann ebenfalls einer heissen Extraktion mit absolutem Alkohol vier Stunden lang zu unterwerfen. Bei Weinen unter 5 % Extrakt ist eine solche Reinigung nicht nötig; es ist dann nur auf eine völlige Verjagung des Alkohols Bedacht zu nehmen.

Der alkoholische Auszug wird, um eine Verdunstung des Glycerins zu verhindern, mit 15—25 cc Wasser versetzt, der Alkohol völlig verjagt und die zurückbleibende wässrige Glycerinlösung der Destillation unterworfen.

Die Destillation nahm dann von Toerring in einer ungefähr 100 cc fassenden Retorte mit Tubulus vor. Diese

[1]) Chem. Centralblatt, 1871, S. 242, 299 u. 664.
[2]) Zeitschrift für anal. Chemie, 24, 110.

ruhte in einem kleinen Luftbade aus Eisenblech und wurde mit ihrem Halse in einen kleinen Liebig'schen Kühler gestellt. Das nach abwärts gebogene Ende des inneren Kühlrohres geht durch einen luftdicht schliessenden Gummistopfen in einen dickwandigen Erlemeyer'schen Kolben, der andrerseits durch ein Knierohr mit der Wasserluftpumpe, bezüglich mit einem zum Ablösen des Druckes dienenden Quecksilber-Manometer in Verbindung stand. Nachdem die wässrige Glycerinlösung in die Retorte gebracht ist, wird das Luftbad angeheizt und bei 150—170° destilliert, bis alles Wasser übergegangen ist. Jetzt wird die Luftpumpe in Gang gesetzt, und die Temperatur auf 190—200° erhöht. Nach Verlauf einer Stunde löscht man die Flamme aus, kühlt das Luftbad durch Abnahme des Deckels rasch ab, und löst die Verbindung mit der Luftpumpe. Durch eine Pipette lässt man dann 3—4 cc Wasser durch den Tubulus in die Retorte einfliessen, verschliesst dieselbe wieder und destilliert nochmals, jedoch ohne Luftpumpe, bei 150—170°. Nach vollendeter Destillation spült man das Kühlrohr, falls es nötig erscheint, mit der Spritzflasche nach.

Suhr hat dieses Verfahren mit wässrigen Glycerinlösungen und Wein geprüft, und in Verbindung mit der Diez'schen und Planchon'schen Methode gute Resultate erhalten.

Unthunlich erschien ihm jedoch die mit einem Korke verschlossene Tubulusöffnung, da der Kork bei jedem Versuche verkohlte und somit nur einen mangelhaften Verschluss der Retorte darbieten konnte.

Um den Übelstand zu vermeiden, gebrauchte er schwer schmelzbare Retorten ohne Tubulus; es war das Lösen des Verschlusses zwichen Retorte und Kühler, und das Hereinbringen des Spülwassers in die abgekühlte Retorte mindestens so einfach und weniger zeitraubend, dabei keine Verluste bedingend, als die umständliche Manipulation nach v. Toerrings Angaben. Zu meinen Versuchen stellte ich einen Apparat nach diesen Angaben zusammen.

Einige mit wässrigen Glycerinlösungen gemachte Versuche bestätigten, dass das Glycerin sich ganz unzersetzt verflüchtigen lasse. Die Retorte war nach der Destillation völlig rein und frei von Glycerin.

Ich konnte daher sogleich zur Prüfung dieses Destillationsverfahrens in Bezug auf seine Brauchbarkeit zur Bestimmung des Glycerins im Bier übergehen, und verwandte zur Bestimmung des Glycerins dann die Oxydationsmethode nach Planchon.

Zu dem Zwecke wurde 50 cc Bier auf etwa 10 cc eingedampft, die dickliche, sirupartige Flüssigkeit mit etwa 15 gr gebranntem Gips gut verrührt und das erhaltene Pulver sechs Stunden lang mit absolutem Alkohol im Soxhlet'schen Apparat extrahiert.

Der alkoholische Auszug wurde mit etwa 20 cc Wasser versetzt und zur Vertreibung des Alkohols anfangs auf dem Wasserbade, schliesslich, um eine gänzliche Beseitigung desselben zu erreichen, unter einer event. erneuten Zugabe von Wasser auf freiem Feuer erhitzt.

Es schied sich hierbei ein fleckiger Niederschlag ab. Dieser wurde zuerst abfiltriert und dann das Filtrat in die Retorte gespült und nach oben erwähnten Angaben destilliert.

Die übergehenden Destillate waren immer mehr oder weniger braun gefärbt und gaben mit Bleiessig event. auch mit Eisenchlorid einen Niederschlag bezüglich Färbung. Eine nachherige Bestimmung des Glycerins ergab bei drei Versuchen eines hiesigen Bieres:

0,04861 gr Glycerin,
0,05586 „ „
0,06739 „ „

Es erscheint mir daher das Destillations-Verfahren zur Bestimmung des Glycerins im Bier ohne weiteres nicht geeignet; vielleicht ist diese Methode auch zu solchen Bestimmungen durch geeignete Änderungen brauchbar zu machen; aber man erhält mindestens ebenso leicht völlig

reine Glycerinlösungen durch das Destillations-Verfahren mit überhitztem Dampf nach Schaumann.

Destillations-Verfahren nach Schaumann.[1])

Mit Hilfe gespannter bezüglich überhitzter Wasserdämpfe versuchte Schaumann auf noch einfachere Weise als von Toerring, reine Glycerinlösungen aus Wein zu erhalten.

Um jedoch das Glycerin völlig quantitativ in die Vorlage zu bekommen, war es nötig, den überhitzten Wasserdampf in der intensivsten Weise auf die Flüssigkeit einwirken zu lassen. Um dieses zu erreichen und zugleich ein Überspritzen der Flüssigkeit zu vermeiden, gab Schaumann seinem Destillirgefässe folgende Form:

Eine 70 cm lange Röhre wurde unten gebogen und zwar so, dass die Länge des einen engen Schenkels 42 cm betrug; der andere Schenkel erweiterte sich nach der Biegung trichterförmig, erhielt einige Ausbuchtungen und war 28 cm lang, 3 cm weit. Das dünne Glasrohr des andern Schenkels hatte im untern Teile eine kleine Kugel, um das Gleichgewicht der Flüssigkeit mit dem weiten Rohre herzustellen und die Gewalt des eintretenden Dampfes etwas zu mildern. Zur grösseren Wärmeentwicklung wurde der Apparat in ein Luftbad aus Asbest gesetzt. Da der Apparat anfangs häufig zersprang, wurde er schliesslich aus Kaliglas hergestellt, wodurch dieser Übelstand vermieden wurde.

Zur Bestimmung des Glycerins im Wein dampfte Schaumann 50 cc davon mit ein bis zwei Gramm gefälltem reinen Calciumcarbonat in einer kugeligen Porzellanschale unter häufigem Umrühren auf dem Wasserbade bis auf $^2/_3$ des ursprünglichen Volumens ein, filtrierte die Flüssigkeit in das Destillationsgefäss und wusch den Rückstand mit Wasser nach, sodass die Flüssigkeit im Destillir-

[1]) Zeitschrift für Naturwissenschaft, Halle, Bd. 64.

gefässe wieder ungefähr 50 cc betrug. Jetzt wurde der engere Schenkel mit dem Verdampfapparat verbunden; zwischen beiden war zur Erzeugung gespannter Dämpfe ein Überhitzer eingeschaltet. Der weitere Schenkel stand mit einem Kühler in Verbindung durch einen birnförmig erweiterten Aufsatz, wie man solche zur Kjedahl'schen Stickstoff-Bestimmung benutzt, um ganz reine ammoniakalische Destillate zu erhalten. Zuerst wurde das Luftbad so lange erhitzt, bis sich Wassertropfen im Kühlrohr condensierten, und dann erst der überhitzte Wasserdampf in die Flüssigkeit eingeleitet. Nachdem etwa 200 cm Destillat erhalten waren, war der Process beendigt. In wässerigen Glycerinlösungen sowohl wie im Wein war dann kein Glycerin mehr nachzuweisen.

Die erhaltenen Weindestillate waren wasserhell; sie besassen zwar einen schwachen Geruch nach Weinbestandtheilen, verhielten sich aber gegen Bleiessig, Phosphorwolframsäure, Eisenchlorid und ammoniakalische Silberlösung völlig indifferent. Zur Bestimmung des Glycerins benutzte dann Schaumann das Benedikt-Zsigmondy'sche oder das einfachere Planchon'sche Verfahren und erzielte dabei recht gute Resultate.

Bei der Prüfung dieser Methode verwendete ich den im hiesigen Laboratorium gebräuchlichen Dampfapparat, welcher einen Überhitzer unnötig machte, da man vermittelst des Dampfapparates Dampf mit zwei Atmosphären Überdruck in das Destilliergefäss einzuleiten vermag. Die Destillation ging, nachdem das Luftbad vorher ordentlich geheizt war, sehr rasch vor sich, so dass nach Verlauf einer halben Stunde das Destillat etwa 200 cc betrug. Es waren jedoch zur Condensation zwei mit einander verbundene gut gekühlte Kühler notwendig, da sonst ein Teil des Dampfes entwich und das Destillat fast siedend heiss war. Das Destillationsgefäss litt auch an dem Übelstand, dass es leicht zersprang.

Einen Apparat aus Kaliglas benutzte ich nicht, da derselbe in der von Schaumann angegebenen Form aus

schwerschmelzbarem Glas nur in einer Glasfabrik, nicht aber vom Glasbläser anzufertigen war. Ich vermied aber das Zerspringen, welches stets unten an der Biegung stattfindet, auch fast völlig dadurch, dass ich die Röhre unten etwas erweitern und gleichmässig gerundet anfertigen liess, so dass die Röhre auf dem Asbestteller des Luftbades nur mit einem Punkte in Berührung kam.

Bei vielen Bestimmungen halte ich einen Apparat aus Metall, vielleicht aus Kupfer, für noch zweckmässiger. Derselbe müsste der Reinigung wegen allerdings auseinander zu nehmen sein. Mit wässrigen Glycerinlösungen vorgenommene Versuche bestätigten die Brauchbarkeit dieses Verfahrens. Nach der Destillation war in der zurückgebliebenen Flüssigkeit kein Glycerin mehr nachzuweisen. Bei der Anwendung zur Bestimmung des Glyceringehaltes in Bier, zog ich vor, dieses vor der Destillation erst einer heissen Extraktion mit absolutem Alkohol zu unterwerfen, genau so, wie es im vorigen Abschnitt bei der Destillation im Vacuum beschrieben ist. Es gingen dann die Destillationen ganz glatt vor sich. In der zurückgebliebenen Flüssigkeit konnte kein Glycerin mehr nachgewiesen werden.

Die Destillate besassen zwar ebenfalls, wie die von Schaumann erhaltenen Weindestillate, einen schwachen Geruch, gaben jedoch mit Bleiessig, Phosphorwolframsäure, Eisenchlorid und ammoniakalischer Silberlösung keine Reaktion.

Um nicht allzu verdünnte Lösung zu haben, dampfte ich die erhaltenen 200 cc Destillat immer erst auf etwa 80 cc ein, bevor ich darin die Glycerinbestimmung nach der Planchon'schen Methode vornahm. Die Glycerinbestimmung desselben Bieres, welches ich zur Prüfung der v. Toerring'schen Methode verwandt hatte, ergab:

0,03136 % Glycerin
0,03011 % „
0,03136 % „
0,03052 % „

Diese Resultate stimmten genügend überein, so dass ich nach diesem Verfahren jetzt verschiedene Biere untersuchte, deren Ergebnisse ich anführe:

1. Bier aus der Brauerei Reif, Erlangen:
   a. Stadtbier. siehe oben.
   b. Exportbier 0,03485 % Glycerin
      0,03624 „ „
2. Bier aus der Brauerei Niklas, Erlangen:
   a. Schankbier 0,03597 %
      0,03705 „
   b. helles Exportbier 0,05913 %
      0,05226 „
   c. dunkles Exportbier 0,04731 %
      0,04856 „
3. Bier aus der Brauerei Erich, Erlangen:
   a. Schankbier 0,02927 %
      0,03005 „
   b. Exportbier 0,03415 %
      0,03485 „
4. Bier aus der Brauerei Helbig, Erlangen:
   0,02969 %
   0,03122 „
5. Löwenbräu, München:
   0,04572 %
   0,04369 „
6. Spatenbräu, Gabriel Sedlmayr, München:
   0,03401 %
   0,03360 „
7. Berliner Weissbier, aus der Brauerei von Gabriel & Jäger, Berlin:
   0,02844 %
   0,02913 „
8. Bockbier, Brauerei, Echte:
   0,12337 %
   0,11967 „

9. Porter, engl., von Salt & Co.:
   0,03164 %
   0,03067 „
10. Porter, deutsch, von Grohmann:
   0,08907 %
   0,09005 „
11. Waldschlösschen-Brauerei, Dresden:
   0,02457 %
   0,02578 „
12. Einbecker pasteur. Exportbier, Domeier & Bode:
   0,03861 %
   0,03658 „
13. Mummenbier, Erich Thie, Braunschweig:
   0,08475 %
   0,08322 „
14. National-Brauerei, Braunschweig:
   0,03164 %
   0,03235 „
15. Hofbrauerei Carl Walter, Braunschweig:
   0,02721 %
   0,02701 „
16. Brauerei Streitberg, Braunschweig:
   0,02788 %
   0,02788 „

Eine Vergleichung der Ergebnisse von Glycerinbestimmungen im Bier zeigt, wie ungenau die bisher gebräuchlichen Bestimmungen sind. Die Angaben über den Glyceringehalt im Bier weichen ganz bedeutend unter einander ab.

Während Griessmayer[1]) den Glyceringehalt deutscher Biere zwischen 0,02 bis 0,06 % angibt, soll derselbe nach anderen ohne künstlichen Zusatz bis 0,5 % betragen. Die Analysen desselben Bieres von zwei verschiedenen Chemikern gehen oft bis 10 % und mehr auseinander.

[1]) Zeitschrift für das gesammte Brauwesen.

Durch meine Arbeit ist die Brauchbarkeit des Schaumann'schen Destillations-Verfahrens, verbunden mit der Planchon'schen Oxydations-Methode, erwiesen auch zur Bestimmung des Glycerins im Bier.

Wenn auch die ganze Ausführung durch die Extraktion, Destillation und Oxydation etwas umständlich erscheint, so ist doch dieselbe nicht viel zeitraubender als die viel ungenauere sogenannte Reichsmethode. Während die v. Toerring'sche Destillation bei andern Getränken gute Resultate liefert, versagt sie bei der Destillation des Bieres.

Das Benzoylchlorid-Verfahren von Diez halte ich ohne weiteres zur Glycerinbestimmung überhaupt nicht für brauchbar; auch hat man in dem Planchon'schen Verfahren in Verbindung mit der notwendigen Destillation ein mindestens ebenso einfaches, vielleicht noch weniger Zeit erforderndes exaktes Verfahren.

Vorstehende Arbeit wurde im „Laboratorium für angewandte Chemie“ zu Erlangen ausgeführt.

Zum Schluss sei es mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrat Professor Dr. Hilger, für die Anregung zu dieser Arbeit und die gütigst gewährte Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.